

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 196 36 303 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 03 C 4/02**  
C 03 C 3/085  
C 03 C 17/23  
C 03 C 17/00  
B 60 J 1/00  
B 60 J 3/00

②① Aktenzeichen: 196 36 303.9  
②② Anmeldetag: 6. 9. 96  
②③ Offenlegungstag: 13. 3. 97

DE 196 36 303 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①

06.09.95 LU 88653

⑦① Anmelder:

Glaverbel, Brüssel/Bruxelles, BE

⑦④ Vertreter:

Müller-Boré & Partner, 81671 München

⑦② Erfinder:

Dupont, Camille, Heppignies, BE; D'Hont, Daniel,  
Maffle, BE

⑤④ Dunkelgraues Natronkalkglas

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas. Das Glas enthält Eisen, Kobalt, Selen und Chrom als Färbemittel in den folgenden Mengenanteilen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,75 bis 1,80%, Co 0,0040 bis 0,0180%, Se 0,0003 bis 0,0040% und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,0010 bis 0,0100%. Das Glas hat eine Gesamtenergietransmission, g messen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4) zwischen 15 und 40%, eine hohe Selektivität (SE4) von wenigstens 1,2 und eine geringe Exitationsreinheit, die 10% nicht übersteigt.  
Dieses Glas ist besonders geeignet für Automobilrückfenster oder Rückseitenfenster.

DE 196 36 303 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas, das aus glasbildenden Bestandteilen und Färbemitteln zusammengesetzt ist.

Der Ausdruck "Natronkalkglas" wird hier in einem weiten Sinn benutzt und betrifft jedes Glas, das aus den folgenden Bestandteilen zusammengesetzt ist (Gewichtsprozent):

SiO <sub>2</sub>	60 bis 75%
Na <sub>2</sub> O	10 bis 20%
CaO	0 bis 16%
K <sub>2</sub> O	0 bis 10%
MgO	0 bis 10%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 bis 5%
BaO	0 bis 2%
BaO + CaO + MgO	10 bis 20%
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	10 bis 20%

Diese Art von Glas wird in sehr weitem Umfang auf dem Gebiet der Verglasung von Gebäuden oder Motorfahrzeugen verwendet. Es wird im allgemeinen in Form eines Bands durch ein Zieh- oder Floatverfahren hergestellt. Ein Band dieser Art kann in Form von Scheiben geschnitten werden, die dann gekrümmt oder einer Behandlung unterzogen werden können, beispielsweise einer Wärmebehandlung zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

Wenn man von den optischen Eigenschaften einer Glasscheibe spricht, ist es im allgemeinen notwendig, diese Eigenschaften auf eine Standardbeleuchtung zu beziehen. In der vorliegenden Beschreibung werden zwei Standardbeleuchtungen benutzt; Beleuchtung C und Beleuchtung A, wie definiert von der Internationalen Kommission für Beleuchtung (C.I.E.). Beleuchtung C stellt durchschnittliches Tageslicht mit einer Farbtemperatur von 6700° K dar. Diese Beleuchtung ist besonders brauchbar zur Bewertung der optischen Eigenschaften von Glas, das für Gebäude vorgesehen ist. Beleuchtung A stellt die Strahlung eines Planck-Strahlers bei einer Temperatur von etwa 2856° K dar. Diese Beleuchtung entspricht dem Licht, das von Autoscheinwerfern emittiert wird und soll im wesentlichen zur Bewertung der optischen Eigenschaften von Glas dienen, das für Motorfahrzeuge beabsichtigt ist. Die Internationale Kommission für Beleuchtung hat auch ein Dokument publiziert mit dem Titel "Kolorimetrie, offizielle Empfehlungen der C.I.E." (Mai 1970), welches eine Theorie beschreibt, gemäß welcher die kolorimetrischen Koordinaten für das Licht jeder Wellenlänge des sichtbaren Spektrums in solcher Weise definiert sind, daß sie auf einem Diagramm dargestellt werden können (bekannt als C.I.E.-trichromatisches Diagramm), das orthogonale Achsen x und y hat. Dieses trichromatische Diagramm zeigt die Lage, welche das Licht für jede Wellenlänge (ausgedrückt in Nanometern) des sichtbaren Spektrums darstellt. Diese Lage wird "Spektrumort" genannt und von dem Licht, dessen Koordinaten auf diesem Spektrumort liegen sagt man, daß es eine 100%ige Exzitationsreinheit für die geeignete Wellenlänge besitzt. Der Spektrumort wird durch eine Linie abgeschlossen, welche die Purpurgrenze genannt wird und welche die Punkte des Spektrumorts verbindet, dessen Koordinaten einer Wellenlänge von 380 nm (violett) und 780 nm (rot) entsprechen. Die innerhalb des Spektrumorts und der Purpurgrenze eingeschlossene Fläche ist diejenige, die für die trichromatischen Koordinaten jedes sichtbaren Lichts zur Verfügung steht. Die Koordinaten des Lichts, das zum Beispiel von der Beleuchtung C emittiert wird entsprechen  $x = 0,3101$  und  $y = 0,3163$ . Dieser Punkt C wird als weißes Licht darstellend betrachtet und hat deswegen eine Exzitationsreinheit gleich 0 für jede Wellenlänge. Linien können vom Punkt C zum Spektrumort bei jeder gewünschten Wellenlänge gezogen werden und jeder Punkt, der auf diesen Linien liegt kann nicht nur durch seine Koordinaten x und y definiert werden, sondern auch als Funktion der Wellenlänge, welche der Linie entspricht, auf welcher er liegt und seinem Abstand vom Punkt C bezüglich der Gesamtlänge der Wellenlängelinie. Aus diesem kann Licht, das von einer gefärbten Glasscheibe durchgelassen wird durch seine dominante Wellenlänge und seine Exzitationsreinheit (P) ausgedrückt in Prozent, beschrieben werden.

Tatsächlich hängen die C.I.E. Koordinaten von Licht, das von einer gefärbten Glasscheibe durchgelassen wird, nicht nur von der Zusammensetzung des Glases ab sondern auch von seiner Dicke. In der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen sind alle Werte der trichromatischen Koordinaten (x, y), der Exzitationsreinheit (P), der dominanten Wellenlänge  $\lambda_D$  des durchgelassenen Lichts und die Lichtdurchlässigkeit des Glases (TL) aus der spezifischen inneren Durchlässigkeit (bzw. Transmission) ( $SIT_\lambda$ ) einer 5 mm-dicken Glasscheibe berechnet. Die spezifische innere Transmission einer Glasscheibe wird nur von der Absorption des Glases geleitet und kann durch das Beer-Lambert-Gesetz ausgedrückt werden:  $SIT_\lambda = e^{-E\lambda}$ , worin  $\lambda$  der Absorptionskoeffizient des Glases ( $\text{cm}^{-1}$ ) bei der fraglichen Wellenlänge und E die Dicke des Glases (in cm) sind. Als erste Annäherung kann  $SIT_\lambda$  auch dargestellt werden durch die Formel:

$$(I_{3\lambda} + R_{2\lambda}) / (I_{1\lambda} - R_{1\lambda}),$$

worin  $I_{1\lambda}$  die Intensität des sichtbaren Lichts auf der ersten Fläche der Glasscheibe,  $R_{1\lambda}$  die Intensität des sichtbaren Lichts, das von dieser Fläche reflektiert wird,  $I_{3\lambda}$  die Intensität des sichtbaren Lichts, das von der zweiten Fläche der Glasscheibe durchgelassen wird und  $R_{2\lambda}$  die Intensität des sichtbaren Lichts, die zum Inneren der Scheibe durch diese zweite Fläche reflektiert wird, sind.

In der vorliegenden Beschreibung und den Ansprüchen werden die folgenden Ausdrücke benutzt:

Die Gesamtlichttransmission (Durchlässigkeit) für Beleuchtung A, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TLA4). Diese Gesamtdurchlässigkeit ist das Ergebnis der Integration des Ausdrucks:

$$\Sigma T_{\lambda} E_{\lambda} S_{\lambda} / \Sigma E_{\lambda} S_{\lambda}$$

zwischen den Wellenlängen 380 und 780 nm, worin  $T_{\lambda}$  die Durchlässigkeit bei Wellenlänge  $\lambda$ ,  $E_{\lambda}$  die Spektralverteilung der Beleuchtung A und  $S_{\lambda}$  die Empfindlichkeit des normalen menschlichen Auges als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  sind.

Die Gesamtenergietransmission (Durchlässigkeit), gemessen für eine Dicke von 4 mm (TE4). Diese Gesamttransmission ist das Ergebnis der Integration des Ausdrucks:

$$\Sigma T_{\lambda} E_{\lambda} / \Sigma E_{\lambda}$$

zwischen den Wellenlängen 300 und 2150 nm, wobei  $E_{\lambda}$  die Spektralenergieverteilung der Sonne bei 30° über dem Horizont ist (Moon'sche Verteilung).

Die Selektivität, gemessen für eine Dicke von 4 mm (SE4) ist definiert durch das Verhältnis (TLA4/TE4).

Die Gesamttransmission im Ultravioletten, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TUVT4). Diese Gesamttransmission ist das Ergebnis der Integration des Ausdrucks:

$$\Sigma T_{\lambda} U_{\lambda} / \Sigma E_{\lambda} U_{\lambda}$$

zwischen den Wellenlängen 280 und 380 nm, wobei  $U_{\lambda}$  die Spektralverteilung einer Ultraviolettstrahlung ist, die durch die Atmosphäre gelangt ist, wie bestimmt im DIN-Standard 67507.

Die vorliegende Erfindung betrifft insbesondere graue Gläser mit einer grünlichen Farbtonung. Wenn die Transmissionskurve einer transparenten Substanz nicht als Funktion der sichtbaren Wellenlänge schwankt, wird diese Substanz als "neutralgrau" bezeichnet. Im C.I.E.-System besitzt sie keine dominante Wellenlänge und ihre Exitationsreinheit ist null. Durch Ausdehnung kann ein Körper als grau betrachtet werden, für welchen die Spektralkurve verhältnismäßig flach im sichtbaren Bereich ist, aber dennoch schwache Absorptionsbanden zeigt, was die Definition einer dominanten Wellenlänge ermöglicht und eine Reinheit, die gering, aber nicht null ist. Grauglas gemäß der vorliegenden Erfindung hat eine Exitationsreinheit von nicht mehr als 10%, vorzugsweise nicht mehr als 6% und eine dominante Wellenlänge zwischen 480 und 560 nm, entsprechend einer grünlichen Farbtonung.

Graugläser werden im allgemeinen wegen ihrer Schutzwirkungen gegen die Strahlen der Sonne gewählt und ihre Verwendung in Gebäuden ist bekannt, insbesondere in sehr sonnigen Ländern. Graugläser werden auch in Balkonbalustraden oder Treppenhäusern sowie für die teilweise Verglasung bei gewissen Motorfahrzeugen oder Eisenbahnabteilen verwendet. Um ihr Inneres vor Sicht zu schützen wird hauptsächlich sehr dunkelgraues Glas verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein selektives dunkelgraues Glas, das sich besonders zur Verwendung für Automobilfenster, insbesondere als Rückfenster und Rückseitenfenster eignet.

Die vorliegende Erfindung liefert ein dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas, das aus glasbildenden Bestandteilen und Färbemitteln zusammengesetzt ist und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elemente Eisen, Kobalt, Selen und Chrom als Färbemittel in den folgenden Mengenanteilen vorliegen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75 bis 1,80%
Co	0,0040 bis 0,0180%
Se	0,0003 bis 0,0040%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010 bis 0,0100%

wobei die Mengenanteile an Färbemitteln so sind, daß das Glas eine Gesamtenergietransmission, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4) zwischen 15 und 40% und eine hohe Selektivität (SE4) von wenigstens 1,2 hat, wobei die Exitationsreinheit 10% nicht übersteigt.

Die vorliegende Erfindung liefert weiter ein dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas der obigen Zusammensetzung mit einer Selektivität, die wenigstens 1,4 erreicht.

In einer Ausführungsform liefert die Erfindung ein dunkelgrau gefärbtes Alkalikalkglas, das aus glasbildenden Bestandteilen und Färbemitteln zusammengesetzt ist und dadurch gekennzeichnet ist, daß die Elemente Eisen, Kobalt, Selen und Chrom als Färbemittel in den folgenden Mengenanteilen vorliegen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75 bis 1,50%
Co	0,0060 bis 0,0180%
Se	0,0005 bis 0,0040%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010 bis 0,0100%

wobei die Mengenanteile an Färbemitteln so sind, daß das Glas eine Gesamtenergietransmission, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4) zwischen 15 und 40% und eine hohe Selektivität (SE4) von wenigstens 1,2 hat,

wobei die Exitationsreinheit 6% nicht übersteigt.

Ein gefärbtes Glas, wie in den obigen Angaben der Erfindung definiert, ist besonders vorteilhaft, da eine hohe Selektivität von wenigstens 1,2, verbunden mit einer geringen Energietransmission trotzdem die Erzielung von Lichttransmissionswerten gestattet, welche den Minimumswerten entsprechen, die für Fahrzeugfenster aus Sicherheitsgründen empfohlen werden.

Tatsächlich kann ein Glas mit einer fast gleichen Färbung durch Verwendung von Nickel als Hauptfärbemittel erzeugt werden. Das Vorliegen von Nickel bietet jedoch gewisse Nachteile, insbesondere wenn das Glas nach dem Floatverfahren erzeugt werden soll. Beim Floatverfahren wird ein Band von heißem Glas entlang einer Oberfläche eines Bads von geschmolzenem Zinn geführt, so daß seine Flächen eben und parallel werden. Um Oxidation des Zinns an der Oberfläche des Bads zu vermeiden, was zum Einschluß von Zinnoxid durch dieses Band führen würde, wird eine reduzierende Atmosphäre über dem Bad aufrechterhalten. Wenn das Glas Nickel enthält, wird dieses teilweise durch die Atmosphäre über dem Zinnbad reduziert, was Anlaß zu einer Trübung im erzeugten Glas gibt. Außerdem kann im Glas vorhandenes Nickel Nickelsulfid  $\text{NiS}$  bilden. Dieses Sulfid existiert in verschiedenen kristallinen Formen, die innerhalb verschiedener Temperaturbereiche stabil sind und die Umwandlung von einer zur anderen erzeugt Probleme, wenn das Glas durch eine Hitzehärtungsbehandlung verstärkt werden soll, wie dies der Fall auf dem Automobilsektor und auch für gewisse Verglasungen, die in Gebäuden benutzt werden (Balkone, Gewölbezwickel und dergleichen) ist. Glas gemäß der Erfindung, das kein Nickel enthält, ist somit besonders gut geeignet zur Herstellung nach dem Floatverfahren sowie für Architekturverwendung oder auf dem Gebiet von Motor- oder anderen Fahrzeugen.

Das kombinierte Vorliegen von Eisen, Selen, Kobalt und Chrom als Färbungsmittel ermöglicht es, daß die optischen und Energieeigenschaften von Grauglas gemäß der Erfindung gesteuert werden können. Die Wirkungen von unterschiedlichen Färbungsmitteln, die einzeln für die Herstellung eines Glases in Betracht gezogen werden, sind wie folgt (wie im deutschen Handbuch "Glas" von H. Scholtze, übersetzt von J. LeDû, Glasinstitut, Paris, beschrieben):

Eisen: Eisen ist tatsächlich in den meisten Gläsern vorhanden, die auf dem Markt existieren, entweder als Verunreinigung oder absichtlich als Färbemittel eingeführt. Das Vorliegen von Ferriionen ( $\text{Fe}^{3+}$ ) gibt dem Glas eine leichte Absorption von sichtbarem Licht mit einer kurzen Wellenlänge (410 und 440 nm) und eine sehr starke Absorptionsbande in Ultraviolett (Absorptionsbande zentriert auf 380 nm) während das Vorliegen von Ferroionen ( $\text{Fe}^{2+}$ ) eine starke Absorption im Infrarot bewirkt (Absorptionsbande zentriert auf 1050 nm). Ferriionen geben dem Glas eine leichte Gelbfärbung während Ferroionen eine ausgeprägtere blaugrüne Färbung geben. Wenn die anderen Dinge gleich sind, sind es die Ferroionen, welche für die Absorption im Infrarotbereich verantwortlich sind und welche die Energietransmission (TE) einstellen. Wenn die Konzentration an Ferroionen zunimmt, fällt der TE-Wert, was die Selektivität erhöht. Eine hohe Selektivität wird erhalten, indem man das Vorliegen von Ferroionen relativ zu Ferriionen begünstigt.

Selen: Das  $\text{Se}^{4+}$ -Kation hat praktisch keine Färbewirkung, während das ungeladene Element  $\text{Se}^0$  eine rosa Färbung gibt. Das  $\text{Se}^{2-}$ -Anion bildet ein Chromophores mit Ferriionen, die vorhanden sind, und deswegen gibt es dem Glas eine bräunlichrote Färbung.

Kobalt: Die  $\text{Co}^{II}\text{O}_4$ -Gruppe erzeugt eine intensive blaue Färbung mit einer dominanten Wellenlänge im wesentlichen entgegengesetzt zu der die durch das Eisen-Selen-Chromophore gegeben wird.

Chrom: Das Vorliegen der  $\text{Cr}^{III}\text{O}_6$ -Gruppe gibt Anlaß zu Absorptionsbanden bei 650 nm und gibt eine hellgrüne Färbung. Eine stärkere Oxidation gibt Anlaß zur  $\text{Cr}^{VI}\text{O}_4$ -Gruppe, was eine sehr intensive Absorptionsbande bei 365 nm bewirkt und eine Gelbfärbung ergibt.

Cer: Das Vorliegen von Cerionen in der Zusammensetzung ermöglicht die Erzielung einer starken Absorptionsbande im Ultraviolett. Ceroxid existiert in zwei Formen;  $\text{Ce}^{IV}$  absorbiert im Ultraviolett bei etwa 240 nm und  $\text{Ce}^{III}$  absorbiert im Ultraviolett bei etwa 314 nm.

Die Energie- und optischen Eigenschaften von Glas, welches mehrere Färbemittel enthält, führt somit zu einer komplizierten Wechselwirkung zwischen ihnen, wobei jedes dieser Färbemittel ein Verhalten zeigt, das stark vom Redoxzustand und somit von der Gegenwart anderer Elemente, die diesen Zustand leicht beeinflussen, abhängt.

Es wurde beobachtet, daß die Eigenschaften der Färbemittel Eisen, Kobalt, Selen und Chrom innerhalb der oben definierten Grenzen die Erzielung einer hohen Selektivität mit der geringst möglichen Energietransmission (TE4) ermöglichen und somit übermäßiges Aufheizen in einem Fahrzeuginnern vermieden wird.

Glas gemäß der Erfindung hat vorzugsweise eine Gesamtlichttransmission (TLA4) zwischen 20 und 50%, was es besonders brauchbar macht, um Blenden durch Automobilscheinwerfer zu vermeiden, wenn es als Fahrzeugrückfenster oder Rückseitenfenster verwendet wird.

Glas gemäß der Erfindung hat vorzugsweise auch eine Gesamtdurchlässigkeit, gemessen für Beleuchtung C für eine Glasdicke von 5 mm (TLC5) zwischen 20 und 40%, was es brauchbar macht zur Beseitigung von Blendung durch Sonnenlicht, wenn es in Gebäuden verwendet wird.

Bei einer ersten bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das grau gefärbte Glas gekennzeichnet durch das Vorliegen des Elements Cer in einer Menge entsprechend den folgenden Mengenanteilen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

$\text{CeO}_2$  0 bis 1,0%.

Kombiniert mit den Färbemitteln innerhalb der oben definierten Grenzen ermöglicht das Vorliegen von Cer in solchen Mengen die Erzielung einer starken Absorption im Ultraviolettbereich entsprechend der Gesamttransmission im Ultraviolettbereich (TUV4) von weniger als 15%. Diese Eigenschaft ist besonders vorteilhaft auf dem Automobilsektor. Die geringe Transmission an Ultraviolettstrahlung ermöglicht es, daß die Alterung und

Verfärbung von Inneneinrichtung in Motorfahrzeugen vermieden wird.

Bei einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das grau gefärbte Glas gekennzeichnet durch das Vorliegen von Färbemitteln in einer Menge entsprechend den folgenden Mengenanteilen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90 bis 1,40%
Co	0,0080 bis 0,0130%
Se	0,0005 bis 0,0030%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010 bis 0,0080%

Innerhalb der oben definierten bevorzugten Grenzen ist es möglich, Glas mit einer Gesamtlichttransmission der Beleuchtung A, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TLA4) zwischen 25 und 45% und einer Gesamtenergietransmission (TE4) zwischen 25 und 35% zu erzielen.

Wenn das Element Cer in solchem Glas vorliegt, sollte es vorzugsweise in einer Menge sein, welche den folgenden Mengenanteilen entspricht (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

CeO<sub>2</sub> 0 bis 0,50% .

Kombiniert mit den Färbemitteln innerhalb der oben definierten Grenzen ermöglicht das Vorliegen von Cer in solchen Mengen die Erzielung einer starken Absorption im Ultraviolettbereich entsprechend TUV4-Werten von weniger als 10%.

Das Glas gemäß der Erfindung kann eine Metalloxidbeschichtung aufweisen um sein Erhitzen durch Sonnenstrahlung und folglich das Aufheizen des Innern eines Fahrzeugs, das mit solcher Verglasung versehen ist, zu vermindern.

Glas gemäß dem begrenzteren oben definierten Konzentrationsbereich für die Färbemittel ist besonders brauchbar, da es optimale Eigenschaften der Lichttransmission und Energietransmission zur Verwendung als Fahrzeugguckfenster und Rückseitenfenster hat. Bei seiner Architekturanwendung sind seine ästhetischen Qualitäten mit einer deutlichen Energieeinsparung verbunden, was von geringerer Belastung für die Klimaanlage begleitet ist.

Glas gemäß der Erfindung wird vorzugsweise in Form von Scheiben mit einer Dicke von 3 oder 4 mm für Fahrzeugguckfenster oder Rückseitenfenster und mehr als 4 mm in Gebäuden benutzt.

Glas gemäß der vorliegenden Erfindung kann nach traditionellen Methoden hergestellt werden. Als Rohmaterial können natürliche Materialien, recycliertes Glas, Schlacke oder eine Kombination davon benutzt werden. Die Färbemittel werden nicht notwendigerweise in der angegebenen Form zugesetzt, jedoch entspricht diese Art der Angabe der Mengen von zugesetzten Färbemitteln, in Äquivalenten in den angegebenen Formen, der derzeitigen Praxis. In der Praxis wird Eisen in Form von Polierrot zugegeben, Kobalt wird in Form eines hydratisierten Sulfats zugegeben, wie CoSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O oder CoSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O und Selen wird in elementarer Form oder in Form eines Selenits, wie Na<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> oder ZnSeO<sub>3</sub> und Chrom wird in Form eines Bichromats, wie K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> zugegeben. Cer wird in Form eines Oxids oder Carbonats zugegeben.

Andere Elemente können als Verunreinigungen in den bei der Herstellung des Glases gemäß der Erfindung verwendeten Rohmaterialien vorliegen (beispielsweise Manganoxid in Mengen, in der Größenordnung von 50 ppm), die aus den natürlichen Materialien, dem recyclierten Glas oder der Schlacke stammen können, jedoch wenn das Vorliegen dieser Verunreinigungen dem Glas keine Eigenschaften außerhalb der oben definierten Grenzen verleiht, wird das Glas als mit der vorliegenden Erfindung übereinstimmend betrachtet.

Die vorliegende Erfindung wird durch die folgenden spezifischen Beispiele von Zusammensetzungen erläutert.

#### Beispiele 1 bis 17

Tabelle I gibt die Grundzusammensetzung des Glases sowie die Bestandteile der verglasbaren Masse, die geschmolzen werden soll, um Glas gemäß der Erfindung zu erzeugen (die Mengen sind in Kilogramm pro Tonne der verglasbaren Masse angegeben). Tabelle IIa gibt die Gewichte der Komponenten, welche die Färbemittel im verglasbaren Ansatz bilden. Tabelle IIb gibt die Gewichtsanteile der Färbemittel im erzeugten Glas. Diese Mengenanteile sind durch Röntgenfluoreszenz des Glases bestimmt und in die angegebene Molekularart umgewandelt. Tabelle III gibt die optischen und Energieeigenschaften, welche den in der vorliegenden Beschreibung angegebenen Definitionen entsprechen.

Tabelle 1

## Grundglas

## Analyse des Grundglases

SiO <sub>2</sub>	71,5 bis 71,9%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,8%
CaO	8,8%
MgO	4,2%
Na <sub>2</sub> O	14,1%
K <sub>2</sub> O	0,1%
SO <sub>3</sub>	0,1 bis 0,5%

## Bestandteile des Grundglases

Sand	572,6
Feldspat	29,6
Kalkstein	35,7
Dolomit	167,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	176,7
Sulfat	8,1
Nitrat	10,1

Dieses Gemisch kann erforderlichenfalls ein Reduktionsmittel, wie Koks, Graphit oder Schlacke enthalten.

Tabelle IIa

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (kg)	7,43	8,31	8,72	9,98	8,97	9,06	10,3	7,1	8,23
CoO (kg)	0,115	0,121	0,125	0,115	0,105	0,104	0,045	0,054	0,121
Se (kg)	0,037	0,037	0,053	0,027	0,035	0,043	0,006	0,023	0,023
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (kg)	0,118	0,121	0,071	0,106	0,040	0,040	0,034	0,045	0,111
Beispiel Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (kg)	9,06	9,14	9,56	8,64	8,47	8,39	11,6	13,3	
CoO (kg)	0,117	0,118	0,112	0,132	0,097	0,100	0,098	0,106	
Se (kg)	0,045	0,045	0,055	0,047	0,023	0,006	0,010	0,017	
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (kg)	0,025	0,030	0,020	0,057	0,078	0,071	0,044	0,055	

Tabelle IIb

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,956	1,061	1,110	1,260	1,140	1,150	1,3	0,917	1,051
Co (ppm)	110	116	120	110	101	100	43	52	116
Se (ppm)	18	18	26	13	17	21	3	11	11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	74	76	45	67	25	25	21	28	70
Beispiel Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	1,150	1,160	1,210	1,100	0,180	1,070	1,450	1,660	
Co (ppm)	112	113	107	126	93	95	94	101	
Se (ppm)	22	22	27	23	11	3	5	8	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	16	19	13	36	49	45	27	34	
CeO <sub>2</sub> (%)				0,17	0,41	0,46			

Tabelle III

Beispiel Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\lambda_0$ (nm)	502,7	539,7	566,0	504,1	495,6	505,6	509,6	548,3	490,4
Reinheit (%)	2,3	2,9	6,4	4,0	4,4	2,6	4,77	3,88	7,8
TLA4 (%)	33,0	31,0	27,5	32,2	36,8	34,6	48,61	50,74	35,1
TE4 (%)	27,2	25,0	23,0	23,1	28,3	26,5	30,3	38,5	27,0
TUV ges. 4 %	6,0	4,9	4,0	4,1	5,3	4,9	4	9	6,2
SE4	1,21	1,24	1,20	1,39	1,30	1,27	1,60	1,32	1,30
Beispiel Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17	
$\lambda_0$ (nm)	556,7	568,9	565,6	516,4	495,4	489,8	493,5	539,1	
Reinheit (%)	4,8	9,1	8,1	1,6	5,0	9,5	9,04	6,84	
TLA4 (%)	31,1	28,3	29,4	31,1	40,7	43,6	40,02	30,93	
TE4 (%)	24,8	23,2	22,6	25,4	32,6	33,6	26,5	20,7	
TUV ges. 4 %	4,3	3,5	3,4	4,2	4,2	5,0	4,5	1,3	
SE4	1,25	1,22	1,30	1,23	1,25	1,30	1,51	1,49	

## Patentansprüche

1. Dunkelgrau gefärbtes Natronkalkglas, zusammengesetzt aus glasbildenden Bestandteilen und Färbemitteln, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Elemente Eisen, Kobalt, Selen und Chrom als Färbemittel in den folgenden Mengenanteilen vorliegen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75 bis 1,80%
Co	0,0040 bis 0,0180%
Se	0,0003 bis 0,0040%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010 bis 0,0100%,

wobei die Mengenanteile an Färbemitteln so sind, daß das Glas eine Gesamtenergietransmission, gemessen für eine Glasdicke von 4 mm (TE4) zwischen 15 und 40% und eine hohe Selektivität (SE4) von wenigstens 1,2 hat mit einer Exiitationsreinheit, die 10% nicht übersteigt.

2. Gefärbtes Glas nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Selektivität (SE4) von wenigstens 1,4 hat.

3. Gefärbtes Glas nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Lichttransmission, gemessen für Beleuchtung A für eine Dicke von 4 mm (TLA4) zwischen 20 und 50% ist.

4. Gefärbtes Glas nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Lichttransmission gemessen für Beleuchtung C für eine Dicke von 5 mm (TLC5) zwischen 20 und 40% ist.

5. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es eine dominante Wellenlänge ( $\lambda_D$ ) zwischen 480 und 560 nm hat.

6. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Element Cer in einer Menge vorliegt, welche den folgenden Mengenanteilen entspricht (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

CeO<sub>2</sub> 0 bis 1,0% .

7. Gefärbtes Glas nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamttransmission im Ultraviolett-bereich, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TUVT4) weniger als 15% ist.

8. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Färbemittel in einer Menge vorliegen, welche den folgenden Mengenanteilen entsprechen (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozente des Glases):

Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90 bis 1,40%
Co	0,0080 bis 0,0130%
Se	0,0005 bis 0,0030%
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0010 bis 0,0080%

9. Gefärbtes Glas nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtlichttransmission, gemessen für Beleuchtung A für eine Dicke von 4 mm (TLA4) zwischen 25 und 45% ist.

10. Gefärbtes Glas nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtenergietransmission, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TE4) zwischen 20 und 35% ist.

11. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Element Cer in einer Menge vorliegt, welche den folgenden Mengenanteilen entspricht (ausgedrückt in der angegebenen Form als Gewichtsprozent des Glases):

CeO<sub>2</sub> 0 bis 0,50% .

12. Gefärbtes Glas nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamttransmission im Ultraviolett-bereich, gemessen für eine Dicke von 4 mm (TUVT4) weniger als 10% ist.

13. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es eine Beschichtung trägt, die aus wenigstens einem Metalloxid besteht.

14. Gefärbtes Glas nach irgendeinem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es in Form einer Scheibe vorliegt.

15. Gefärbtes Glas nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Automobilfenster bildet.